

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl.:

C 09 c, 1/00

Deutsche Kl.: 22 f, 1/00

52

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 2 134 646

Aktenzeichen: P 21 34 646.3

Anmeldetag: 12. Juli 1971

Offenlegungstag: 2. März 1972

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum:

24. August 1970

33

Land:

Amt für Erfindungs- und Patentwesen, Ost-Berlin

31

Aktenzeichen:

WP 149651

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung anorganischer Pigmente und Extender

61

Zusatz zu:

—

62

Ausscheidung aus:

—

71

Anmelder:

VEB Kali-Chemie, X 1190 Berlin

Vertreter gem. § 16 PatG:

—

72

Als Erfinder benannt.

Schroeder, Horst, Dipl.-Chem. Dr.; Dettmann, Lutz, Dipl.-Chem.;  
Schwingeweitz, Gert, X 3000 Magdeburg

DT 2 134 646

Verfahren zur Herstellung anorganischer Pigmente  
und Extender

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung anorganischer Pigmente und Extender durch doppelte Umsetzung.

Bekanntlich weisen viele auf naßchemischem Wege gewonnene Pigmente und Extender nach ihrer Fällung noch keine oder nur unzureichende Pigment- bzw. Extendereigenschaften auf, weil der mittlere Durchmesser ihrer Teilchen mehr oder weniger unter dem Wert des für das betreffende Pigment bzw. für den Extender optimalen Korndurchmessers liegt.

Um diesen Rohpigmenten bzw. Rohextendern gute Eigenschaften zu verleihen, werden sie nach ihrer Fällung einem kornvergrößernden Prozeß unterworfen.

Üblich ist das Glühen der reinen oder mit Zusatzstoffen versehenen Rohpigmente in Drehrohröfen oder andern geeigneten Glühaggregaten. Die so durchgeführte Teilchenvergrößerung hat den Nachteil, daß das geglühte Pigment neben Teilchen der angestrebten Korngröße in beträchtlichem Ausmaß sowohl zu feine Teilchen als auch grobe Agglomerate und/oder Aggregate enthält, so daß eine anschließende Mahlung und/oder Sichtung notwendig ist.

Bekannt ist ein Verfahren, bei dem die Kornvergrößerung auf hydrothermale Wege erfolgt. Hierbei erreicht man zwar ein ausreichend grobes und einheitliches Korn, aber da dazu Temperaturen bis 300 °C und Drücke bis 250 at notwendig sind, ist der apparative Aufwand erheblich.

Bekannt ist auch ein Verfahren, bei dem die Kornvergrößerung durch Nachbehandeln in geschmolzenen Salzen erreicht wird.

Bekannt ist weiterhin die kornvergrößernde Nachbehandlung von gefälltem Zinksulfid mit Schwefelsäure bei bestimmter Konzentration.

Alle kornvergrößernden Nachbehandlungen der Rohpigmente erfordern zusätzliche Verfahrensstufen und gestalten dadurch den Herstellungsprozeß wesentlich komplizierter und teurer.

Die Ursache für das Entstehen zu feiner Teilchen und damit für die Notwendigkeit einer kornvergrößernden Nachbehandlung ist in der bisher geübten Fällpraxis zu suchen. Es ist üblich, daß bei der Fällung der eine Reaktionspartner gelöst vorgelegt und die Lösung des anderen zugegeben wird, oder aber beide Reaktionspartner werden in gelöster Form gleichzeitig zusammengegeben. Dabei liegt jedoch in der Fällungssuspension immer ein für die Erzielung eines optimalen Korndurchmessers unzulässig hoher Überschuß an dem einen oder anderen Reaktionspartner vor.

Die Herstellung ausreichend großer Teilchen ohne kornvergrößernde Nachbehandlung und bei der vorhererwähnten Fällpraxis ist beim Bariumsulfat bekannt. Man konnte solche Teilchen jedoch nur aus sehr verdünnten Lösungen bei hohen Temperaturen und längerem Verweilen in der Mutterlauge erhalten. Diese Bedingungen schließen aus ökonomischen Gründen eine industrielle Nutzung aus.

Zweck der Erfindung ist es, die Nachbehandlung naßchemisch hergestellter Pigmente und Extender zu vermeiden und den Herstellungsprozeß billiger zu gestalten.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, den Fällungsprozeß so zu gestalten, daß unmittelbar, d.h. ohne zusätzliche Kornvergrößernde Nachbehandlung und unter Verwendung von Ausgangslösungen mit den in der Technik üblichen Konzentrationen, Produkte mit optimaler Teilchengröße bzw. Teilchengrößenverteilung entstehen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst, indem die wäßrigen Lösungen der Reaktionspartner, kontinuierlich sowie zeitlich und mengenmäßig genau aufeinander abgestimmt, in ein Reaktionsgefäß eingebracht werden. In dem Reaktionsgefäß befindet sich die Fällungssuspension oder zu Beginn der Reaktion Wasser, dem Säure oder Lauge zugesetzt wird, so daß sich ein pH-Wert einstellt, der dem einer Fällungssuspension von äquivalenten Mengen der Ausgangsstoffe entspricht. Die Fällungssuspension darf weder vor der Zugabe der Ausgangslösungen noch während der Zugabe der Lösungen einen Überschuß des einen oder anderen Reaktionspartners aufweisen. Das Eintragen der Ausgangslösungen erfolgt unter intensivem Rühren, um eine schnelle Vermischung zu erreichen. Durch einen Überlauf, durch Abhebern oder durch Ablassen am Boden des Reaktionsgefäßes kann ein der zufließenden Menge entsprechendes Suspensionsvolumen entnommen werden. Die Aufarbeitung der Suspension erfolgt in bekannter Weise durch Dekantieren, Waschen, Filtrieren und Trocknen.

Unter den angegebenen Voraussetzungen liegen die Reaktionspartner in der Fällungssuspension wegen der praktisch vollständigen Umsetzung zum schwerlöslichen Fällungsprodukt in extrem niedrigen Konzentrationen vor, die im Idealfall denen des Löslichkeitsproduktes der ausgefallenen Verbindung bei Abwesenheit gleichionischer Salze entsprechen. Durch die fast gleichbleibenden Fällbedingungen - z.B. verändert sich bei der Umsetzung von Bariumchlorid mit Natriumsulfat zu Bariumsulfat nur die Konzentration an Natriumchlorid im

Verlauf der Fällung - sind gleichzeitig auch die Voraussetzungen für die Ausbildung annähernd gleichförmiger und gleich großer Kristalle gegeben.

Bei solchen Stoffen, die unter den schwerlöslichen Stoffen als relativ gut löslich anzusehen sind, wie z.B. Bariumsulfat, entstehen in überschußfreien Suspensionen Teilchen, die für bestimmte Verwendungszwecke ungeeignet sind. Die Einstellung der gewünschten optimalen Korngröße ist dadurch möglich, daß während der Fällung zu jedem Zeitpunkt ein sehr geringer definierter Überschuß des einen oder anderen Reaktionspartners in der Fällungssuspension vorliegt. Der Überschuß beträgt dabei maximal 0,001 mol/l.

Eine überschußfreie oder eine mit geringem definiertem Überschuß durchgeführte Fällung der Pigmente oder Extender ist nur durch eine automatische Regelung des Zuflusses der Ausgangslösungen möglich. Die Regelung des Zuflusses erfolgt in Abhängigkeit von der Konzentration der in der Fällungssuspension vorhandenen Reaktionspartner. Das Regelungsprinzip ist an sich bekannt. Die Messung der Konzentration mindestens eines der Reaktionspartner kann auf verschiedene Art erfolgen. Diese unmittelbare Messung kann mit Hilfe selektiver Elektroden erfolgen. Sehr einfach und allgemein anwendbar ist die mittelbare Konzentrationsmessung über den pH-Wert der Fällungssuspension.

Weisen die Ausgangslösungen bereits ausreichend unterschiedliche pH-Werte auf, so können sie unmittelbar für die pH-Wert-geregelte Fällung verwendet werden. Bei Ausgangslösungen, die in ihrem pH-Wert etwa übereinstimmen, wird zuvor die eine Lösung mit einer starken Säure und die andere mit

einer starken Base versetzt. Das molare Verhältnis der Reaktionspartner zur Säure bzw. Base in den Ausgangslösungen beträgt vorzugsweise 1000 : 1 bis 100 : 1. Die Fällung erfolgt vorzugsweise im neutralen Bereich, d.h. die Abstimmung der pH-Werte der Lösungen der Ausgangsstoffe wird so vorgenommen, daß der pH-Wert der Fällungsauspension zwischen 6 und 8 liegt.

Die verwendeten Lösungen der Reaktionspartner weisen hohe Konzentrationen auf. Teilweise sind gesättigte Lösungen verwendbar.

Die Anwendung des Verfahrens ist bei allen Produkten möglich, die durch Umsetzung von zwei Salzen in wässriger Lösung gefällt werden können, soz.B. für die Herstellung von gefälltem Bariumsulfat (Blanc fix), Zinksulfid, Bleichsonat.

Die Vorteile des Verfahrens bestehen in der sofortigen Herstellung von Pigmenten und Extendern mit ausreichend guten Eigenschaften, insbesondere mit ausreichender Korngröße und Korngrößenverteilung. Der Aufwand für den Kornvergrößerungsprozeß entfällt, und damit treten auch keine groben Aggregate und Agglomerate auf. Darüber hinaus läßt sich dieses Verfahren kontinuierlich gestalten. Es weist daher die Vorteile eines kontinuierlichen Prozesses auf und insbesondere den Vorteil, daß vorhandene Anlagen, die für ein diskontinuierliches Verfahren benutzt wurden, wie Füll-, Wasch- und Absatzbottiche sowie Filtrieranlagen und andere Einrichtungen, weiter benutzt werden können.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

In einem 2-l-Becherglas werden 300 ml Wasser vorgelegt und auf 80 °C erwärmt. Das Wasser wird auf einen pH-Wert eingestellt, den eine Mischung einer einmolaren  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung und einer einmolaren  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung beim Vorliegen genau äquivalenter Mengen  $\text{ZnSO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{S}$  bei 80 °C aufweist. Auf diesen pH-Wert wird dann ein eingesetztes automatisches Titriergerät eingestellt, über das der Zufluß der einen Ausgangslösung geregelt wird, während die andere Ausgangslösung kontinuierlich zufließt. Die Ausgangslösungen fließen in einem kontinuierlichen Strom im Becherglas zusammen und weisen jeweils eine einmolare Konzentration auf. Durch intensives Rühren wird erreicht, daß die Ausgangslösungen schnell miteinander vermischt werden. Nach Beendigung der Zugabe wird noch 10 Minuten lang nachgerührt und dann das Pigment wie üblich gewaschen und getrocknet. Man erhält in praktisch 100%iger Ausbeute ein  $\text{ZnS}$ , das in seinem Deckvermögen den geglähten Produkten entspricht.

Beispiel 2

In einem 2-l-Becherglas werden 300 ml Wasser von 20 °C vorgelegt und auf den pH-Wert eingestellt, den eine Mischung einer einmolaren  $\text{BaCl}_2$ -Lösung, die 0,001 mol/l  $\text{HCl}$  enthält, und einer einmolaren  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung, die 0,001 mol/l  $\text{NaOH}$  enthält, beim Vorliegen genau äquivalenter Mengen  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bei 20 °C aufweist. Nach Einstellung des automatischen Titriergerätes auf diesen pH-Wert wird dann die Fällung eingeleitet, wobei das Titriergerät über bekannte Einrichtungen den Zufluß einer Ausgangslösung regelt und die andere Ausgangslösung kontinuierlich zufließt. Die im konti-

numerischen Strom in das Becherglas einfließenden Ausgangslösungen weisen eine Konzentration von einem mol/l auf. Das schnelle Vermischen der Reaktionspartner wird durch intensives Rühren erreicht. Man erhält in praktisch 100-%iger Ausbeute einen Extender, der vorzüglich zum Verschneiden von ZnS oder hochprozentiger Lithopone geeignet ist. Die verschnittene Lithopone weist einen hohen Weißgrad und eine niedrige Ölzahl auf.

209810/1610

BAD ORIGINAL



## P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung anorganischer Pigmente und Extender durch doppelte Umsetzung, dadurch gekennzeichnet, daß wäßrige Lösungen der Reaktionspartner kontinuierlich und gleichzeitig in äquivalenten Mengen oder mit einem geringen definierten Überschuß eines Reaktionspartners unter intensivem Rühren so zusammengegeben und umgesetzt werden, daß in der Fällungssuspension zu jedem Zeitpunkt kein oder ein geringer definierter Überschuß eines Reaktionspartners vorliegt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zugabe der Lösung mindestens eines Reaktionspartners in Abhängigkeit vom pH-Wert der Fällungssuspension geregelt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Fällung im pH-Bereich zwischen 6 und 8, vorzugsweise bei pH 7, vorgenommen wird.

209810/1610

